

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11097406 A**

(43) Date of publication of application: **09.04.99**

(51) Int. Cl.

H01L 21/304
H01L 21/304
B08B 3/08

(21) Application number: **09251557**

(22) Date of filing: **17.09.97**

(71) Applicant: **HITACHI LTD**

(72) Inventor: **OTA KATSUHIRO**
HARA KOJI

**(54) CLEANING METHOD FOR SEMICONDUCTOR
SUBSTRATE AND MANUFACTURE OF
SEMICONDUCTOR DEVICE USING METHOD
THEREOF**

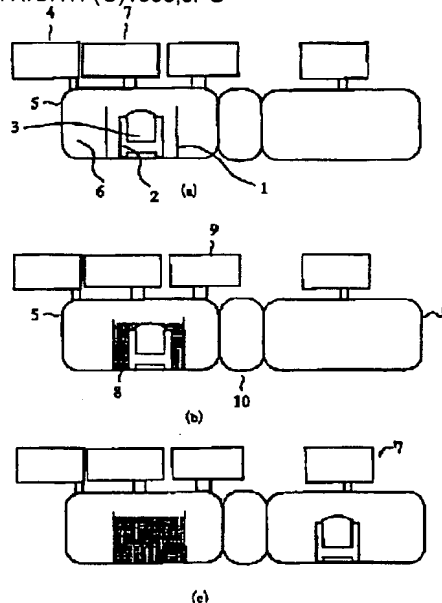
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a washing method for a substrate which can effectively perform washing and drying of a semiconductor substrate having large irregularities and a complicated surface, and the manufacturing method of the semiconductor device which can manufacture the semiconductor device at high quality and high yield rate.

SOLUTION: When a substrate is washed wherein the minute processed groove having the high aspect-ratio structure such as a trench hole is formed at the surface of the semiconductor substrate, the vapor of washing liquid is supplied into a washing chamber 5 as the pre-treating process of the washing process by the washing liquid in order to inject the washing liquid readily into the processed groove. The process, which controls the saturated steam pressure and the temperature of the atmosphere of the vapor and concentrates the vapor on the substrate, is provided as the pre-treating process. As the vapor of the washing liquid used in the pre-treating process, e.g. the vapor

of super-pure water is suitable. However, the washing liquid may be evaporated and can be used for later washing.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-97406

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月 9日

(51) Int. Cl. ⁶

H01L 21/304

識別記号

341

361

B08B 3/08

F I

H01L 21/304

341

V

341

L

341

M

361

V

B08B 3/08

A

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全8頁)

(21) 出願番号

特願平9-251557

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月17日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 太田 勝啓

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株

式会社日立製作所生産技術研究所内

(72) 発明者 原 浩二

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株

式会社日立製作所生産技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 高橋 明夫 (外1名)

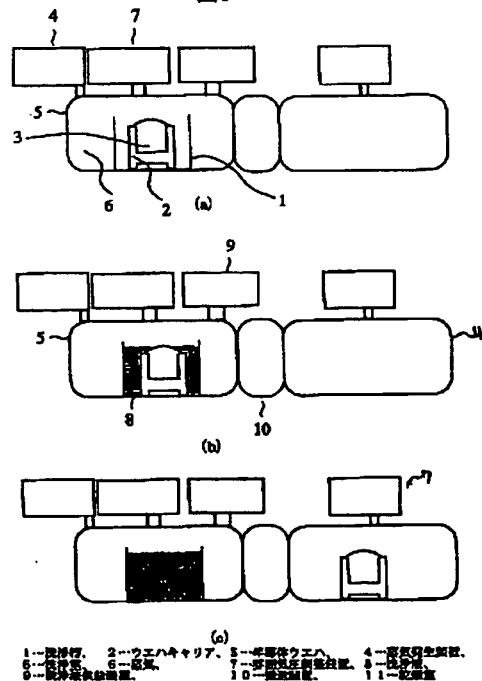
(54) 【発明の名称】 半導体基板の洗浄方法及びそれを用いた半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 凹凸の激しい複雑な表面形状を有する半導体基板の洗浄及び乾燥を効果的に行うことのできる基板の洗浄方法及びそれによって半導体装置を高品質、高歩留まりで製造できる半導体装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 半導体基板の表面にトレンチ孔のような高アスペクト比構造の微細加工溝が形成された基板を洗浄するに際し、加工溝内部に容易に洗浄液を浸入させるため、洗浄液による洗浄工程の前処理工程として、洗浄室5内に洗浄液の蒸気を送給し、その雰囲気中の飽和蒸気圧と温度を制御して基板上に蒸気を凝結する工程を設ける。この前処理工程に使用する洗浄液の蒸気は、例えば超純水の蒸気が好適であるが、後の洗浄工程で使用するその他の洗浄液を蒸発して使用することもできる。

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】半導体基板を洗浄液で洗浄するに際し、その前処理工程として予め洗浄液を気化しその蒸気を前記半導体基板上で凝結させる工程を有して成る半導体基板の洗浄方法。

【請求項 2】半導体基板を洗浄液で洗浄するに際し、予め洗浄液を気化しその蒸気を前記半導体基板上で液体に凝結させる前処理工程と、前記前処理工程の後に洗浄液による洗浄工程とを有して成る半導体基板の洗浄方法。

【請求項 3】洗浄液を気化しその蒸気を半導体基板上で液体に凝結させる前処理工程を、処理雰囲気内の雰囲気圧をその雰囲気内の温度での液体の飽和蒸気圧以上に上昇させて液体を半導体基板上に凝結させる工程として成る請求項 1 もしくは 2 記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項 4】洗浄液を気化しその蒸気を半導体基板上で液体に凝結させる前処理工程を、処理雰囲気内の温度を液体の飽和蒸気圧になるときの温度以下に降下させて液体を半導体基板上に凝結させる工程として成る請求項 1 もしくは 2 記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項 5】洗浄液を気化しその蒸気を半導体基板上で液体に凝結させる前処理工程を、処理雰囲気内の雰囲気圧をその雰囲気内の温度での液体の飽和蒸気圧以上に上昇させると共に、温度を液体の飽和蒸気圧になるときの温度以下に降下させて液体を半導体基板上に凝結させる工程とを有し、処理雰囲気内の飽和蒸気圧と温度とを制御して基板上で蒸気を液体に凝結する工程となした請求項 1 もしくは 2 記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項 6】洗浄工程の後に、処理雰囲気内の雰囲気圧をその雰囲気内の温度での液体の飽和蒸気圧以下に降下させて半導体基板から液体を除去する乾燥工程を付加して成る請求項 1 乃至 5 のいずれか一つに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項 7】洗浄工程の後に、処理雰囲気内の温度を液体の飽和蒸気圧になるときの温度以上に上昇させて半導体基板から液体を除去する乾燥工程を付加して成る請求項 1 乃至 5 のいずれか一つに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項 8】洗浄工程の後に、処理雰囲気内の雰囲気圧をその雰囲気内の温度での液体の飽和蒸気圧以下に降下させると共に、処理雰囲気内の温度を液体の飽和蒸気圧になるときの温度以上に上昇させて半導体基板から液体を除去する乾燥工程を付加して成る請求項 1 乃至 5 のいずれか一つに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項 9】洗浄工程における洗浄液に超音波を照射する工程を付加して成る請求項 1 乃至 8 のいずれか一つに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項 10】洗浄液を、水もしくは薬液で構成して成る請求項 1 乃至 9 のいずれか一つに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項 11】洗浄液を、①フッ化水素酸、塩酸、硫

酸、硝酸、及び酢酸を含む有機酸の少なくとも 1 種の酸を含む酸性溶液、②前記①の酸性溶液と過酸化水素水及びフッ化アンモニウムとの少なくとも 1 種とを含む酸性溶液、③アンモニア水及びアミンの少なくとも 1 種を含むアルカリ性溶液、④前記③のアルカリ性溶液と過酸化水素水及びフッ化アンモニウムとの少なくとも 1 種とを含むアルカリ性溶液、⑤前記①もしくは②の酸性溶液と前記③もしくは④のアルカリ性溶液とを含む混合液、もしくは⑥水を含む中性溶液で構成して成る請求項 1 乃至 9 のいずれか一つに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項 12】洗浄液を、有機溶剤で構成して成る請求項 1 乃至 9 のいずれか一つに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項 13】洗浄液に、界面活性剤及び有機溶剤の少なくとも 1 種を添加剤として含有せしめて成る請求項 1 乃至 9 のいずれか一つに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項 14】界面活性剤を、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の少なくとも 1 種で構成して成る請求項 13 記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項 15】少なくとも半導体基板の洗浄工程を有する半導体装置の製造方法において、前記洗浄工程を、請求項 1 乃至 14 のいずれか一つに記載の半導体基板の洗浄方法で構成して成る半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子材料、磁性材料、光学材料、セラミックスなど多くの電子部品の製造プロセスに適用される洗浄方法（以下、通常の洗浄方法、表面処理方法等を総称して洗浄方法と称す）に係り、特に、半導体装置の製造工程に好適な半導体基板の洗浄方法及びそれを用いた半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体ウエハの従来の一般的な洗浄及び乾燥は、ウエハを希釈フッ酸やアンモニアと過酸化水素水との混合液等の洗浄液に所定時間浸漬させて洗浄した後に純水により前記ウエハを水洗し、続いてスピン乾燥やIPA（イソプロピルアルコール）ペーパー乾燥等によりウエハを乾燥する方法で行われている。

【0003】なお、アンモニアと過酸化水素水と超純水の混合液については、例えば、「シリコンウエハ表面のクリーン化技術 p. 242 服部 毅著 リアライズ社発行」に、スピン乾燥やIPAペーパー乾燥等については、例えば、「シリコンウエハ表面のクリーン化技術 p. 285～286 服部 毅著 リアライズ社発行」に記載されている。

【0004】その他の洗浄方法として、洗浄槽内の洗浄液に半導体ウエハを浸漬し、その洗浄液を超音波発生装置により振動させる方法が従来より知られている（例え

ば、特開昭63-14434号公報に記載されている)。この従来技術は、洗浄液中に浸漬された半導体ウエハを囲むように複数の超音波発生装置を配置して、超音波エネルギービームをウエハ主要面に対して照射し、溝内の各表面に超音波エネルギーを及ぼようにしたものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】近年、集積回路の高密度化を図るために、半導体ウエハの主要面に対してほぼ垂直状に微細な深い溝(幅 $1\mu\text{m}$ 以下、深さ $5\mu\text{m}$ 以上)をドライエッチングなどにより加工し、この溝を利用して素子分離を形成したり、キャパシタを大容量化することが試みられている。

【0006】凹凸の激しい複雑な表面形状を有する高密度半導体集積回路が形成されている半導体ウエハを薬液及び純水に単に浸漬させる洗浄手段では、その表面の深い溝状部分において薬液や純水が入れ替わり難く、洗浄効果が著しく低下する。

【0007】一方、半導体ウエハを洗浄するのに、洗浄槽内の洗浄液に半導体ウエハを浸漬し、その洗浄液を超音波発生装置により振動させる方法が従来より知られており、特に上述した溝加工の施された半導体ウエハの洗浄に有効なものとして、例えば、特開昭63-14434号公報に記載されている。この従来技術は、洗浄液中に浸漬された半導体ウエハを囲むように複数の超音波発生装置を配置して、超音波エネルギービームをウエハ主要面に対して照射し、溝内の各表面に超音波エネルギーを及ぼようにしたものである。

【0008】しかしながら、このような洗浄処理技術では、上述した半導体ウエハの溝を十分に洗浄するため、多数の超音波発生装置が必要になるばかりか、超音波照射により半導体素子にクラック等のダメージを生じさせる恐れがある。

【0009】また、従来ドライエッチングで形成した加工溝の内部表面に犠牲酸化膜を形成した半導体ウエハをウェットエッチングして除去することにより、犠牲酸化膜とともに加工溝内部表面に付着していた汚染物を除去することが行われている。ところが、この加工溝は上記したように溝の開口部が微細で深さも深いため、エッチング液やエッチング後の洗浄液が溝内部に十分浸入せず、満足できる溝内表面洗浄処理を行うことができなかった。

【0010】また、乾燥時においても、クラウン形状等の深い溝状部やフィン形状等の羽状に代表されるスタック構造等の複雑な形状になっている部分に存在する水分は前述のスピン乾燥やIPA乾燥等の乾燥方法では十分に除去され難い。そして、洗浄及び乾燥が不十分であると、その後の薄膜形成等のプロセスにおいて膜質の劣化等の種々の不都合が生じて集積回路の信頼性に重大な悪影響を及ぼす。

【0011】本発明は、このような従来の問題点に鑑み

てなされたものであり、凹凸の激しい複雑な表面形状を有する半導体ウエハの洗浄及び乾燥を効果的に行うことのできる半導体基板の洗浄方法及びそれを用いた半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的は次のようにして達成される。すなわち、本発明の半導体基板の洗浄方法は、半導体基板を洗浄するに際し、洗浄液で洗浄する前処理工程として、予め洗浄液を気化しその蒸気を前記半導体基板上で凝結させることを特徴とする。

【0013】つまり、半導体基板上に洗浄液の蒸気を送給し、この蒸気を半導体基板上で凝結(液化)させてから、所定の洗浄液で洗浄する。この凝結によって半導体基板の微細な加工溝中に洗浄液を容易に供給することができる。最初から洗浄液で洗浄する場合には、液体であるためこの微細な加工溝中に浸入し難いが、蒸気の状態では接触させれば容易に浸入させることができ、これを溝中で凝結(液化)させることによって、後の洗浄工程での洗浄液に対する濡れ性を高めることができ、洗浄液による洗浄効果を著しく改善することができる。

【0014】洗浄液を凝結させるには、例えば半導体基板上の蒸気で滴された雰囲気圧をその雰囲気温度での液体の飽和蒸気圧以上に上げるか、その雰囲気温度を液体の飽和蒸気圧になるときの温度以下に下げるか、もしくは雰囲気圧を上げると共に温度を下げる方法によって容易に実施できる。

【0015】洗浄処理後の乾燥工程においては、雰囲気圧をその温度での液体の飽和蒸気圧以下に下げるか、雰囲気の温度を液体の飽和蒸気圧になるときの温度以上に上げるか、もしくは雰囲気圧を下げると共に、温度を上げることにより半導体基板上の液体を容易に蒸発させて乾燥させることができる。

【0016】上記温度の制御は、凝結工程、乾燥工程のいずれにおいても1) 雰囲気自体の温度、2) 雰囲気中に置かれる半導体基板自体の温度、もしくは3) これら両者、つまり雰囲気と半導体基板の温度のいずれかを適宜制御することである。

【0017】本発明においては、洗浄時に液体に超音波を照射することも可能である。

【0018】洗浄液としては、水もしくは薬液が用いられ、その代表的なものとして、例えば①フッ化水素酸、塩酸、硫酸、硝酸、及び酢酸を含む有機酸の少なくとも1種の酸を含む酸性溶液、②前記①の酸性溶液と過酸化水素水及びフッ化アンモニウムとの少なくとも1種を含む酸性溶液、③アンモニア水及びアミンの少なくとも1種を含むアルカリ性溶液、④前記③のアルカリ性溶液と過酸化水素水及びフッ化アンモニウムとの少なくとも1種を含むアルカリ性溶液、⑤前記①もしくは②の酸性溶液と前記③もしくは④のアルカリ性溶液とを含む混合液、もしくは⑥水を含む中性溶液等が挙げられる。さらには

有機溶剤であってもよく、市販の周知の洗浄液を用いることができる。

【0019】さらに、上記洗浄液には、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、両性界面活性剤など市販の界面活性剤、有機溶剤、もしくはこれら界面活性剤と有機溶剤の混合物等の添加剤を併用することもできる。

【0020】洗浄液についてさらに詳述すると、予め洗浄液を気化しその蒸気を前記半導体基板上で凝結させる場合に使用する洗浄液と、その後の液体による洗浄工程で使用する洗浄液とは、同一のものであっても、それぞれを異なるものとしても良い。例えば前者の蒸気を半導体基板上で凝結するのに使用する代表的な液体としては超純水を挙げることができる。いずれにしても基板の洗浄目的に応じてこれら両者の洗浄液を適宜選択すればよい。

【0021】

【発明の実施の形態】図1に示した基本概念図にしたがい本発明の概要を説明する。まず、図1 (a) に示すように、洗浄槽1内にはウエハキャリア2に収納された半導体ウエハ3が設置されている。そして、蒸気発生装置4にて洗浄室5に超純水の蒸気6を供給し、次に洗浄室5を雰囲気圧調整装置7にて雰囲気圧をそのときの温度の飽和水蒸気圧以上にする。

【0022】次に図1 (b) に示すように、洗浄液8を洗浄液供給装置9を介して洗浄槽1に供給して洗浄を行う。

表1

項目 番号	洗浄時に供給される物質	
	蒸気として供給される物質	液体として供給される物質
1	超純水	洗浄液
2	洗浄液	—
3	洗浄液	洗浄液

【0027】

【表2】

表2

項目 番号	水洗時に供給される物質	
	蒸気として供給される物質	液体として供給される物質
1	超純水	超純水
2	超純水	—

【0028】また、図1及び図2は本発明の一例にすぎず、図示していないが、1枚1枚ウエハの洗浄を行う枚葉式洗浄装置にも適応できることは言うまでもない。

次に、ウエハ搬送装置10にて半導体ウエハ3を乾燥室11に搬送し、図1 (c) に示すように、乾燥室で雰囲気圧調整装置7にて、雰囲気蒸気圧を飽和水蒸気圧以下に下げて乾燥を行う。

【0023】なお、図1 (a) で洗浄槽1の外にウエハキャリアに収納された半導体ウエハ3を設置し、蒸気を供給し、洗浄槽1に洗浄液を供給した後に、半導体ウエハ3を洗浄槽1に浸漬して洗浄を行うことも可能であることは言うまでもない。

【0024】図1は本発明の一例であって、本発明の他の洗浄方法として図2 (a) に示すように、蒸気発生装置4にて洗浄室5に超純水の蒸気6を供給し、図1 (a) の場合と同様に洗浄室5を雰囲気圧調整装置7にて雰囲気圧をそのときの温度の飽和水蒸気圧以上にする。次に図2

(b) に示すように、洗浄液8を洗浄液供給装置9を介して洗浄室5に供給して洗浄する。洗浄液を排液した後、図2 (c) に示すように、洗浄室5の雰囲気圧を飽和水蒸気圧以下にして乾燥を行う方法もある。

【0025】なお、本発明で述べた洗浄時に供給する蒸気と洗浄液の順番、あるいは水洗時に供給する水蒸気と超純水の順番については一例にすぎずない。洗浄時に供給する蒸気と洗浄液の順番を表1に、水洗時に供給する水蒸気と超純水の順番を表2に示す。

【0026】

【表1】

【0029】本発明は、図3 (a) に示す半導体ウエハ3の表面に微細加工溝12のような高アスペクト比構造が形成されていても、例えば、洗浄室5の温度が23度の場

合、洗浄室内の雰囲気圧を21Torr以上に上昇させることにより、基板表面の微細加工溝内に蒸気6から超純水が凝結して濡れ性が向上し、この後、図3 (b) に示すように洗浄液8に浸漬すると、図3 (c) に示すように上記微細溝内への洗浄液の浸入が促進されて、図3 (d) に示すように、微細加工溝内の底部まで洗浄液8が十分浸入するようになる。

【0030】また、洗浄室5内の雰囲気圧を21Torrの場合、圧力を変えずに洗浄室温度を23度以下に下降させれば、基板表面の微細加工溝内に超純水が凝結し、濡れ性 10 が向上する。

【0031】図3 (b) に示すように洗浄液に浸漬すると、図3 (c) に示すように上記微細溝内への洗浄液の浸入が促進されて、図3 (d) に示すように、微細加工溝内の底部まで洗浄液が十分浸入するようになる。

【0032】そして、図3 (e) に示すように、洗浄液からの半導体ウエハの引き上げ、あるいは洗浄槽からの洗浄液の排出等、半導体ウエハから洗浄液を除いた後、図3 (f) に示すように、乾燥室内を10mTorr程度に減圧にし、乾燥を行う。なお、減圧と同時にウエハ裏面から加 20 熱を行うことにより、さらに効率よく乾燥を行うことができる。

【0033】なお、本説明では、飽和水蒸気圧と温度とを別々に制御した場合を述べたが、両方を同時に制御して洗浄及び乾燥を行うことも可能である。

【0034】本発明により、微細加工溝内部に付着した汚染物をより確実に除去ができ、さらに、「発明が解決しようとする課題」で述べたようにキャパシタ形成時の酸化膜除去が容易となるため、半導体ウエハにおける品質や歩留まり向上を図ることが可能な半導体ウエハの洗 30 浄方法及びそれを用いた半導体装置の製造方法を実現することができる。

【0035】

【実施例】

表3

項目 洗浄条件	洗浄評価用サンプル内Fe吸着残留量 (ppb)	
	本発明	従来方法
洗浄前	15~25	15~25
洗浄後	検出下限値以下 (0.4以下)	2.0~2.7

【0040】〈実施例2〉半導体装置の製造工程の内、Alを使用した一般的な配線の形成工程（例えば特開平5-3255号公報に記載）に本発明を実施した。

【0041】図5に、半導体基板の断面の概略図を示す。図5 (a) における符号14はSi基板、16はSi基板14の表面に形成された酸化膜、17はAl電極、18~20は層間絶縁層であって、本実施例では、CVD（化学的気相蒸着） 50

〈実施例1〉ウエハに設けた微細加工溝内部に吸着したFeに対する本発明の洗浄効果を以下の手順により確認した。図4 (a) に洗浄評価用サンプルの概略図及び図4

(b) にその断面の概略図を示す。洗浄評価用サンプル13は、Si基板14上にポリSi15を成膜し、ポリSiに孔の開口径0.5 μ m、深さ2 μ mの微細加工溝12が形成されているものである。

【0036】上記洗浄評価用ウエハ13にFeイオンを吸着させるために以下のことを行った。アンモニアと過酸化水素水と超純水の混合溶液（ただし、溶液がpH=11となるように混合比を調製）にFeイオンを滴下し、50度に加熱した。次に、洗浄評価用ウエハをその混合溶液に24時間浸漬及び20分間水洗を行った。その後IPAペーパー乾燥装置で20分間乾燥して、Feイオンが吸着した洗浄評価用サンプル13を作成した。そして、洗浄評価用サンプルに吸着したFeイオンを測定するために、洗浄評価用サンプルを100度のお湯の中に30分間浸漬し、そのお湯を採取し原子吸光分析装置にて評価用サンプル内のFe吸着残留量を測定した。

【0037】このウエハを図1に示す本発明による洗浄方法（超純水の水蒸気をウエハ上で凝結する洗浄工程の前処理を含む洗浄工程）と、例えば特開昭63-14434号公報に示される従来の洗浄方法で洗浄を行い、両者を比較した。洗浄液は、フッ酸と過酸化水素水と超純水の混合洗浄溶液（ただし、溶液がpH=3となるように混合比を調製）を用意した。

【0038】本発明及び従来の洗浄方法で洗浄した各25枚の洗浄評価用サンプル内のFe吸着残留量の測定結果を表3に示す。本発明では、どのサンプルにも測定装置のFeイオンの検出下限値以下（0.4ppb以下）となった。しかし、従来の洗浄方法では、Feイオンが検出され、本発明の洗浄効果の優位さが示された。

【0039】

【表3】

法により形成されたSiO₂膜18（膜厚2000Å）、SOG膜19（膜厚600~1200Å）、CVD法により形成されたSiO₂膜20（膜厚2000Å）の3層構造からなるものとした。なお、Si基板14は、実施例1と同様の洗浄方法（超純水の水蒸気をウエハ上で凝結する洗浄工程の前処理を含む洗浄工程）で予め洗浄処理が施されたものを使用した。

【0042】図5 (a) に示すように、フルオロカーボン

系の CF_3 、 C_2F_6 等を使用してドライエッチングによって層間絶縁膜層に孔の開口径が $1.2\mu\text{m}$ のスルーホール21を形成して、半導体基板上のAl電極17を露出させる。次に、半導体基板を本発明により、23度、20Torrで水蒸気を供給後、80度の有機アルカリ液からなる処理液で15分間洗浄し、ドライエッチングの際に生成した図5(b)に示す副生成物22を除去した。次に、20分間水洗を行った。

【0043】次に、スルーホール内部に水分が浸入しているので、本発明にて10mTorr程度の雰囲気中で乾燥した。この状態においてスルーホールより露出させたAl電極には、従来洗浄方法では生じた薄い Al_2O_3 などの絶縁物の生成が見られなかった。次に、Arスパッタ処理などを行う。

【0044】さらに、図5(c)に示すように、多層化するためにAl電極17上を含む基板表面にAl配線層17'を形成し、これをパターン化してAl電極17につながる配線を形成する場合には上述した同様の要領に従えばよい。

【0045】以上の工程で配線を形成した後に、各配線層の接続状況について調査した。その結果、配線層相互のコンタクト不良はほとんどなく、接触抵抗は従来の接続に比較してきわめて小さいことが確かめられた。したがって、本発明により不良率が5%減少し、半導体を高品質、高歩留まりで製造することができた。

【0046】〈実施例3〉半導体装置の製造工程の内、Cuを使用した一般的な配線の形成工程(例えば特開平6-326101号公報に記載)に本発明を実施した。以下、図6に示した半導体装置の製造工程図(断面図)にしたがって説明する。

【0047】図6(a)に示すように、拡散層等を有する(図示省略)半導体基板23上に、絶縁膜(例えばBPSG膜24(ボロン・リン・シリケートガラス))をCVD法により形成する。続いて、その上にスパッタ法により、Ti膜25を、そのうえにTiN膜26を形成し、さらにその上にCu膜27を堆積する。なお、半導体基板23としては、実施例1、2で説明したように予め水蒸気を基板上で凝結する洗浄の前処理工程を含む本発明の洗浄方法で処理したものを使用した。

【0048】次いで、図6(b)に示すように、前記構造の上にレジスト28を塗布し、周知のホトリソグラフィ・エッチング技術にてパターンニングする。続いて、図6(c)に示すように、そのレジスト28をマスクにして前記Cu膜、TiN膜、Ti膜をパターンニングする。つまり配線となる部分以外をエッチング除去する。

【0049】次いで、図6(d)に示すように、前記レジストを除去した後、フッ酸と過酸化水素水と超純水の混合洗浄液(ただし、溶液が $\text{pH}=3$ となるように混合比を調製)を実施例1で述べた本発明の洗浄方法に従って洗浄及び乾燥を行った。

【0050】次に、図6(e)に示すCVD法により前記工

程で残ったTi膜、TiN膜、Cu膜の3層構造の配線部分をW膜29で被覆する。

【0051】次いで、図6(f)のように、全体をパッシベーション膜30(例えばTiN膜)をCVD法で形成し、配線部分を主体とした構造を完成させた。

【0052】従来の洗浄装置(実施例1で述べたもの)と比較して、本発明の洗浄方法を適用した半導体装置の製造方法により、不良率が5%減少し、半導体装置を高品質、高歩留まりで製造することができた。

【0053】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明により所期の目的を達成することができた。すなわち、洗浄工程の前処理工程として、その雰囲気中の飽和蒸気圧と温度を制御することにより、凹凸の激しい複雑な表面形状を有する半導体ウエハに容易に洗浄液が浸入し洗浄及び乾燥を効果的に行うことができる。また、本発明は、半導体ウエハの洗浄のみならず、薄膜デバイス、ディスク等の基板の洗浄に適用できることは言うまでもない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の基本概念を説明する洗浄方法のブロック図である。

【図2】本発明の基本概念の一例を示す他の洗浄方法のブロック図である。

【図3】微細加工溝内部への洗浄液の浸入及び乾燥を模式的に示す概略図である。

【図4】洗浄評価用サンプルの概略図である。

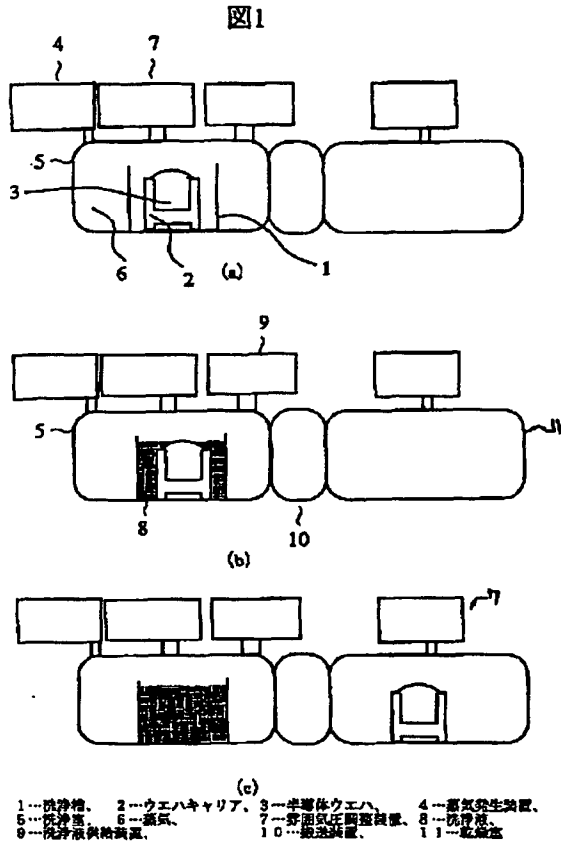
【図5】半導体装置の製造工程の内、Alを使用した配線工程に本発明を実施したときの半導体装置の断面工程図である。

【図6】半導体装置の製造工程の内、Cuを使用した配線工程に本発明を実施したときの半導体装置の断面工程図である。

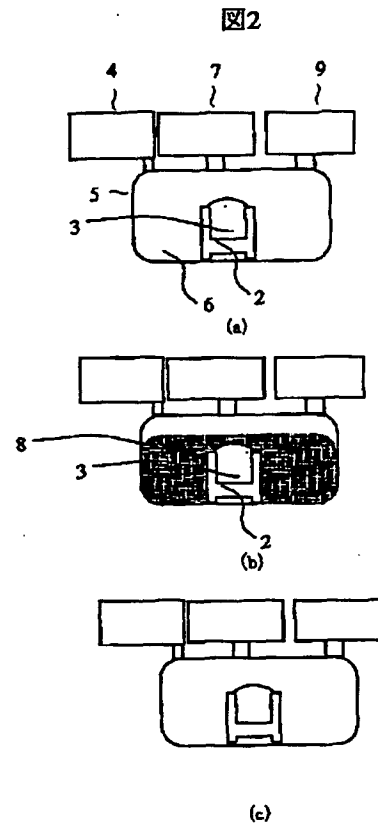
【符号の説明】

1…洗浄槽、	2…ウエハキャリ
ア、3…半導体ウエハ、	4…蒸気発生装置、
5…洗浄室、	6…蒸気、7…
雰囲気圧調整装置、	8…洗浄液、9…洗浄液
供給装置、	10…搬送装置、11…乾燥
室、	12…微細加工溝部、13…洗
40 浄評価用サンプル、	14…Si基板、15…ポリ
Si、	16…酸化膜、17…Al電
極、	17'…Al配線層、18…Si
O_2 膜、	19…SOG膜、20… SiO
$_2$ 膜、	21…スルーホール、22…副生
成物、	23…半導体基板、24…BP
SG膜、	25…Ti膜、26…TiN
膜、	27…Cu膜、28…レジスト、
29…W膜、30…パッシベーション	

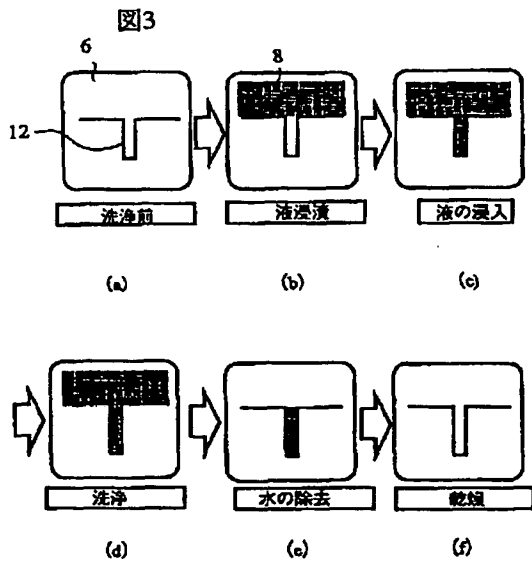
【図 1】



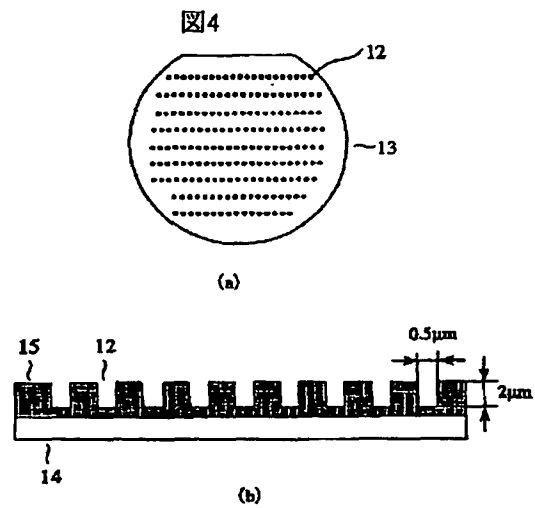
【図 2】



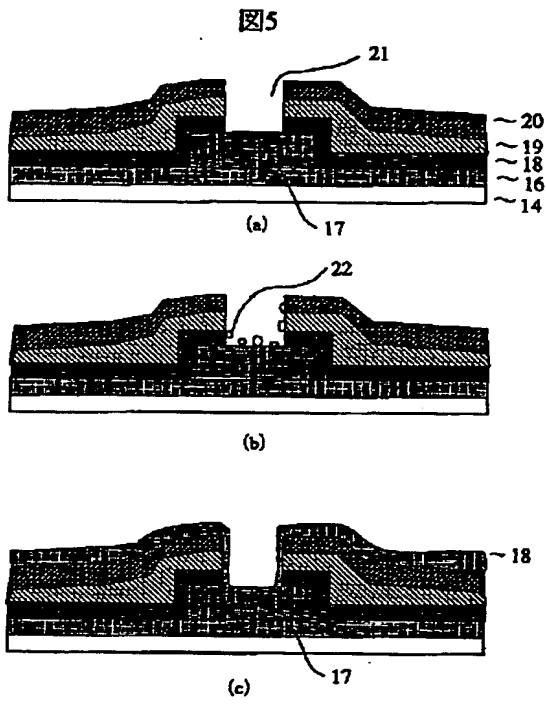
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【図 6】

